

DERWENT-ACC-NO: 1981-44843D

DERWENT-WEEK: 198125

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic polyester compsn. - comprises  
thermoplastic resin, inorganic filler, polyfunctional  
epoxy cpd. and poly:carboxylic acid

PATENT-ASSIGNEE: TEIJIN LTD[TEIJ]

PRIORITY-DATA: 1979JP-0124162 (September 28, 1979)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO        | PUB-DATE       | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|---------------|----------------|----------|-------|----------|
| JP 56047446 A | April 30, 1981 | N/A      | 000   | N/A      |

INT-CL (IPC): C08L067/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56047446A

BASIC-ABSTRACT:

Thermoplastic polyester compsn. comprising (A) 100 pts. wt. of thermoplastic resin, (B) 5-1000 pts. wt. of inorganic filler, (C) polyfunctional epoxy cpd. in an amt. of 0.1-10 wt.% of the compsn., and (D) polycarboxylic acid. The compsn. has satisfactory moulding fluidity and provides the moulding having excellent mechanical strength.

Component (A) includes pref. PET and polytetramethylene terephthalate. Component (B) includes, e.g. glass fibre rock wool, asbestos, calcium sulphate and mica. Component (C) includes pref. bisphenol A epoxy cpd., and diglycidyl ether of low molecular wt. polyethylene glycol.

TITLE-TERMS: THERMOPLASTIC POLYESTER COMPOSITION COMPRISE  
THERMOPLASTIC RESIN  
INORGANIC FILL POLYFUNCTIONAL EPOXY COMPOUND POLY  
CARBOXYLIC ACID

ADDL-INDEXING-TERMS:

PET POLYETHYLENE TEREPHTHALATE POLYTEREPHTHALATE

DERWENT-CLASS: A23

CPI-CODES: A05-A01E; A05-E01A; A08-M03; A08-R01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0037 0060 0205 0206 0222 0226 1282 1291 1319 1323 1373 1462  
1601 2211 2214 2215 2218 2220 2315 2560 2629

Multipunch Codes: 011 02& 06- 075 143 144 15- 151 155 163 166 169 170 171 173  
18- 199 220 221 226 229 308 309 310 311 314 336 400 437 441 512 546 551 567 654  
720 721 722

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—47446

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 67/02

識別記号

庁内整理番号  
6505—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月30日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 熱可塑性ポリエステル組成物

⑯ 発明者 酒井幸一

相模原市元橋本町3の6

⑰ 特 願 昭54—124162

⑱ 出 願 人 帝人株式会社

⑲ 出 願 昭54(1979)9月28日

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 発明者 小川善也

㉑ 代理人 弁理士 前田純博

相模原市並木4—11—5

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

熱可塑性ポリエステル組成物

## 2. 特許請求の範囲

熱可塑性樹脂 (A)、無機充てん材 (B)、多官能性エポキシ化合物 (C) 及びポリカルボン酸 (D) よりなる組成物であつて、(B) 成分は (A) 成分 10.0 重量部当り 5 ~ 100.0 重量部であり、(C) 成分は組成物全量当り 0.1 ~ 1.0 重量部でありかつ (D) 成分に対して下記式

$$0.7 \leq \frac{(C) \text{成分のエポキシ当量数}}{(D) \text{成分のカルボキシル当量数}} \leq 8.0$$

但し式中

$$(C) \text{成分のエポキシ当量数} = \frac{(C) \text{成分の重量} \times [(C) \text{成分の1分子当りのエポキシ基の数}]}{(C) \text{成分の分子量}}$$

であり、

$$(D) \text{成分のカルボキシル当量数} = \frac{(D) \text{成分の重量} \times [(D) \text{成分の1分子当りのカルボキシル基の数}]}{(D) \text{成分の分子量}}$$

である

- 1 -

を満足していることを特徴とする熱可塑性ポリエステル組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は熱可塑性ポリエステル組成物に関する。更に詳しくは本発明は熱可塑性ポリエステルに無機充てん材、多官能性エポキシ化合物及びポリカルボン酸とを特定割合で組合せて配合してなる熱可塑性ポリエステル組成物に関する。

熱可塑性ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリ1,4-ブチレンテレフタレートで代表されるポリアルキレンテレフタレートは優れた化学的、物理的性質を有することから繊維、フィルム、エンジニアリングプラスチック等として工業的に広く使用されているが、近年特に自動車部品、機械器具部品、電機製品部品等の分野でのエンジニアリングプラスチックとしての展開が目ざされている。

熱可塑性ポリエステルをエンジニアリングプラスチックとして用いる場合、熱可塑性ポリエステル本来の特性だけでは不十分な場合がある。

- 2 -

り、その用途によつてはより一層の改善が望まれている。例えば、ポリアルキレンテレフタレートはポリアミドやポリカーボネート樹脂に比べて衝撃強度が低くその向上が要望されている。

この衝撃強度向上策の一つとして、従来、無機の繊維状補強材例えばガラス繊維を配合することが試みられている。このガラス繊維の配合による補強効果は相当大きい、しかし該繊維状補強材はそれ自身方向性があるため複雑な成形品や平板状の成形品を製造する際、成形品にそりを生じせしめる欠陥があり、用途によつてはその使用が制限される。この様な成形品のそりを改善するものとして平板状のグラスフレックスやリン片状のマイカ等の無機充てん材の配合が有効であることも知られている。

更にまたポリアルキレンテレフタレートにその電気抵抗性改善のために炭酸カルシウムまたは硫酸カルシウムを添加する方法（特開昭52-14651号公報参照）等も知られている。

- 3 -

同志をも結合せしめて分子量の増大をきたし、ひいては部分的なゲル化状態を形成するため樹脂組成物の熔融流動性が極度に悪くなる故であると推定されている。従つて、従来公知の技術によれば熱可塑性ポリエステルに無機充てん材を配合し、且つその特性を向上させる目的で多官能性エポキシ化合物を添加した場合、組成物は必然的に熔融流動性が悪くなり、複雑な形状体の成形は困難であつた。この傾向は、多官能性エポキシ化合物の添加量が多い程顕著となるため、しばしば特性向上効果を充分発現させる為には多官能性エポキシ化合物の添加量を多く配合することが良いことを知りつつも、適当な成形流動性を保持させるために該多官能性エポキシ化合物の添加量を少くせざるを得ないという帰結を余儀なくされていた。

本発明者らはこの様な問題を解決せんとして鋭意検討した結果、熱可塑性ポリエステルに無機充てん材を配合し、且つその両者間の接着を充分ならしめるに足る量の多官能性エポキシ化

- 5 -

以上の例の如く、熱可塑性ポリエステルの特性改善の目的で無機充てん材を配合することがしばしば行なわれている。

一方、ガラス繊維補強材を含む無機充てん材と熱可塑性ポリエステルとの接着性を向上させ、樹脂組成物の機械特性、特に引張強度、衝撃強度等を改善する目的で多官能性エポキシ化合物を組成物に添加することが提案されている（例えば特公開48-1175号公報参照）。

多官能性エポキシ化合物の添加により、確かにその改善効果は顕著に発現されるが、一方当然のこととは言え、熱可塑性ポリエステルへの無機充てん材の配合量を多くすればする程、該組成物の成形流動性が悪くなり、複雑な形状体の成形が困難となる。更にこの傾向は組成物中へ多官能性エポキシ化合物を配合した場合に一段と顕著となる。

その理由は、多官能性エポキシ化合物が無機充てん材と、熱可塑性ポリエステルとを接着させるだけでなく、熱可塑性ポリエステルの分子

- 4 -

物を配合した系に、更に特定の化合物を配合したものは、常に好適な成形流動性を保持させる得る樹脂組成物であることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は熱可塑性ポリエステル(A)、(B)無機充てん材(B)、多官能性エポキシ化合物(C)及びポリカルボン酸(D)からなる組成物であつて (A)成分は(A)成分100重量部当り5~1000重量部であり、(C)成分は組成物全量当り0.1~1.0重量部であり、且つ(C)成分に対して下式

$$0.7 \leq \frac{(C)成分のエポキシ当量数}{(D)成分のカルボン当量数} \leq 0.9$$

但し式中

$$(C)成分のエポキシ当量数 = \frac{[(C)成分の重量] \times [(C)成分分子当りのエポキシ基の数]}{[(C)成分の分子量]}$$

であり、

$$(D)成分のカルボン当量数 = \frac{[(D)成分の重量] \times [(D)成分分子当りのカルボン基の数]}{[(D)成分の分子量]}$$

である。

を満足することを特徴とする熱可塑性ポリエステル組成物に関する。

- 6 -

本発明の組成物によれば多官能性エポキシ化合物の添加により熱可塑性ポリエステルと充てん材との界面における接着性が向上し、従がつて機械強度の優れた成形物を得ることができる。しかも成形時における組成物の流動性は良好であり、幅広い成形条件下で複雑な形状物を容易に成形することができる特長を有する。

本発明において用いられる(A)成分の熱可塑性ポリエステルとは、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体と炭素数2-10のグリコール又はそのエステル形成性誘導体との反応によつて形成される熱可塑性ポリエステルを主たる対象とし、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ-1,4-ジメチロールテレフタレート等が挙げられるが、殊にポリエチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートが好ましい。

これらのポリエステルはホモポリマーは勿論

- 7 -

の固体化合物を意味し、組成物の製造時もしくは成形時にそれ自体熔融、分解或いは昇華することなく、且つ組成物中の他の原料を著しく変質させてそれ自体の添加の目的と極端に異なる結果をもたらしめるものでなければ等に限定はされない。好ましい無機充てん材の具体例としては従来から熱可塑性ポリエステルの補強材として使用されているものが挙げられ、例えばガラス繊維、炭素繊維、カーボン繊維、岩綿、アスベスト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム等の繊維状物；ウイスキー、マイカ、ガラスフレーク等の板状補強材等が挙げられる。また、シリカ、アルミナ、ガラスパウダー、クレ-、タルク、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム等の粒状物（補強材、増量剤として一般に用いられているもの）；更にグラファイト、金属粉の如き導電性効果を、またフェライトの如き電波遮蔽効果を賦与する目的で添加される特殊な無機充てん材が挙げられる。これらの無機充てん材の使用量は(A)成分の熱可塑性ポリエステ

- 9 -

のこと、その酸成分あるいはグリコール成分の一部を第三成分で置換したコポリマーであつてもよく、例えばポリエチレンテレフタレートにテレフタル酸成分及びエチレングリコール成分の各20モル以下その他のジカルボン酸や他種のグリコールを共重合させたコポリエステルであつても良い。この様な他種の共重合成分としては、例えばイソフタル酸、フタル酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸、ナフタリン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸；トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジオール、1,4-ビスオキシエトキシベンゼン、ビスフェノール-A等が挙げられる。

本発明において用いられる(B)成分の無機充てん材とは組成物の特性の向上、加工性改善、コストの低減その他の目的により添加される無機

- 8 -

ル100重量部当り、5-1000重量部である。この量が5重量部より少ない場合には、無機充填材として添加される目的に対してその効果発現が充分でなく、無機充てん材添加の意味がなく実質的でないこと、更には後述する(C)成分の添加効果に基ずく、(A)成分及び(B)成分の界面接着力の増大をはかるための(C)成分の量が(B)成分の添加量の少ない場合には必然的に少量で良く、その結果、本発明の改良目的としている組成物の成形流動性もそれ程問題化することが無い為本発明の効果も小さくなりその意味が薄れる。一方(B)成分の量が1000重量部より大きい場合には、(A)成分に対して相対的に(B)成分の量が多くなる故に必然的に組成物の成形流動性は悪くなり、本発明の他の成分である(C)成分及び(D)成分のいかなる配合割合を以つてしても、成形流動性の改善をはかることができないため、本発明の目的とする効果が発現されない。

本発明において用いられる(C)成分の多官能性エポキシ化合物とは(A)成分及び(B)成分の界面に

- 10 -

おける接着力を増大し、その結果組成物の特性向上特に機械的強度向上を目的として添加されるものである。該エポキシ化合物は分子中にエポキシ基を少なくとも2個有する化合物であり、例えばビスフェノールAとエピクロロヒドリンを反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ化合物、ノボラック樹脂とエピクロロヒドリンより得られるノボラック型エポキシ化合物、芳香族カルボン酸とエピクロロヒドリンより得られる芳香族カルボン酸型エポキシ化合物、脂環化合物（例えばジシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、シクロペンタジエン等）から得られる脂環化合物型エポキシ化合物などが挙げられる。これらの多官能性エポキシ化合物のうち、ジエポキシ化合物が好ましく、特に好ましい化合物としてはビスフェノールA型エポキシ化合物、低分子量ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル及びテレフタル酸のジグリシジルエステルが挙げられる。

かかるエポキシ化合物(c)の添加量は組成物全

- 11 -

これらのポリカルボン酸のうちジカルボン酸類が好ましく、特に好ましいものはテレフタル酸である。

かかるポリカルボン酸の添加により、(b)成分が(a)成分と反応して(a)成分の熔融粘度を増大せしめることを見掛け上緩和乃至は防止するため(b)成分の界面が(c)成分により充分接触する機会が与えられる。その結果(a)成分と(b)成分との界面接着力が増大し、組成物の強度が増大されるものと思われる。(b)成分による(a)成分と(c)成分の反応の緩和機構は明確に把握されていないが、周知の如く(a)成分は(b)成分と反応して酸分解反応が起こる。一方、前述の如く(a)成分と(c)成分とが反応して、分子量が増大し、三次元架橋構造に至る。従がつて(b)成分と(c)成分とを共存させた系では(a)成分に対して両成分は競争反応の形態をとり、その結果、(c)成分単独で添加した場合に比べて(b)成分を併用添加すると見掛け上、(c)成分の(a)成分に対する反応が緩和もしくは防止する結果となると考えられる。

- 13 -

量に対して0.1~1.0重量多である。この最適添加量は(a)成分の種類、量によつて異なるが、本発明における(b)成分の添加量範囲において、(c)成分の添加量が0.1重量多より少ない場合には(a)成分と(b)成分との界面を充分に接着させる効果が小さく、實際上(c)成分の添加の意味がなくなる。一方、1.0重量多より多い添加量では、(a)成分と(c)成分との反応比率が大きくなり、(b)成分の影響とも相まつて(a)成分が変質されるため(a)成分の優れた特性が損なわれる結果となり、これ又、実用上添加の意味が無くなる。

本発明において用いられる(b)成分のポリカルボン酸としては例えば琥珀酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、マレイン酸、1,10-デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸-1,4、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、プロパン1,2,3-トリカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸-1,3,5、トリメリフト酸、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸又はピロメリフト酸等が挙げられる。

- 12 -

尚ある条件下での実験では、(a)成分と(b)成分の反応が(a)成分と(c)成分の反応より優先して起こり、その結果、組成物全体を熔融混練する場合に一般的に系全体の粘度が大巾に低下するという現象が起る（図1参照）。このことから組成物の低粘度時に、(a)成分と(b)成分とはより均一な状態で混練され相互の接触の機会が著しく増大し、その結果組成物の強度が増大されるという機構が推定される。もつとも一部の(c)成分と(b)成分とが相互に反応することもあり得ると考えられるが、恐らく組成物中では各成分が相互に反応し成形物は混然一体とした反応混合体となり、その結果特性の向上が図られたものであつて(a)成分及び(b)成分に単に(c)成分又は(b)成分を個々に加えたものとは、全く異なる特性を示すものであると推考される。(b)成分の添加量は(c)成分の添加量により規制される。

即ち、

$$(\text{b})\text{成分のエポキシ当量数} = \frac{(\text{c})\text{成分の添加量} \times (\text{c})\text{成分分子当りのエポキシ基数}}{(\text{b})\text{成分の分子重}}$$

- 14 -

及び

$$\frac{(D)成分のカルボキシル当量数}{(C)成分のカルボキシル当量数} = \frac{(B)成分の添加量 \times (D)成分1分子当りのカルボキシル基数}{(C)成分の分子量}$$

であるとした場合、これらの当量数の比が次の式を満足する範囲内にある様に (D) 成分の添加量を定めなければいけない。

$$0.7 \leq \frac{(C)成分のエポキシ当量数}{(D)成分のカルボキシル当量数} \leq 8.0$$

上記の当量数の比が 0.7 より小さい場合には、組成物の成形時流動性は良くなるが (A) 成分の分子量低下が著しく、該組成物から製造される成形物の静的強度が低下する。一方上記の当量数の比が 8.0 より大きくなると、成形時の流動性が悪くなり、本発明に係わる効果が発現されない。

(A) 成分と (C) 成分の反応、及び (A) 成分と (D) 成分の反応は、アルカリ金属或いはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、塩等により促進されることが一般に知られている。例えば、炭酸ナト

- 15 -

リウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；酢酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、モンタン酸ナトリウム等のカルボン酸金属塩；ナトリウムメタラート等のアルコラート；苛性ソーダ、苛性カリ等がその代表的な化合物である。これらの化合物を本発明の組成物中に微量添加すると、添加しない場合に比べて成形時における流動性が更に安定化し、得られる成形物の静的強度が更に向上する場合がある。

更に本発明の組成物には、必要に応じて顔料、その他の添加剤をその発現量添加しても良い。例えば熱可塑性ポリエステル結晶化促進剤として公知である 5 μ 以下の粒径を有する無機物質や核剤作用を有する有機物質、或いは離剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。

本発明において組成物の各成分の配合方法は従来から用いられている方法を用いることができる。通常これらの配合成分はより均一に分散

させることが好ましく、その全部もしくは一部を同時に或いは別々に例えば、ブレンダー、ミキサー、ローラー、押出機等で混合し、均質化させることが好ましい。最も一般的な方法は、あらかじめドライブレンドされた組成物を更に加熱した押出機中で熔融混練して均質化したあと針金状に押出し、次いで所望の長さに切断して粒状化する方法である。斯様に作られた成形用組成物は通常充分乾燥された状態のもとで、一般の熱可塑性樹脂用の成形機により、通常の条件及び方法で極めて容易に成形される。その際金型温度は特に加熱する必要はないが、120℃～150℃にあらかじめ加熱した金型中で成形する場合結晶化速度はより促進され、内外部をもより均質な成形物が得られるので好ましい。

以下に実施例をあげて本発明を詳述する。なお、実施例中の部は重量部を意味する。また成形物の特性は特に断りのない限り下記方法により測定したものである。

- 17 -

#### 流動性：

供試の成形用ペレットを 140℃で4時間熱風乾燥したあと、5オンスの射出成形機に流動性測定金型であるスパイラルモーフレド（成形物断面：厚さ3mm、巾10mm）を取り付けて、シリンダー温度280℃、金型温度140℃、射出圧力1000kg/cm<sup>2</sup>、冷却時間25秒及び全サイクル40秒の条件で成形した際の成形物スパイラル長さを測定する（単位cm）。

測定値は、連続成形開始後11ショット目～15ショット目の5ヶの成形物について測定した結果の平均値で示す。

#### 静的強度：

金型をスパイラルモールドの代りに物性測定用試験片モールドに代えて流動性測定時と全く同一条件で試験片を成形した。

この試験片を用いて引張試験（ASTM D-638）、曲げ試験（ASTM D-790）を実施した。更に実施例中で用いたジグリシジルテフタレート

- 18 -

は次の方法で合成した。

ジグリシジルテレフタレートの合成：

テレフタル酸 3325g (2モル)、エピクロロヒドリン 3700g (40モル) およびトリエチルアミン 10g を 90℃ で 4 時間反応させて得られた反応混合物に、20℃ 前後で激しく攪拌しながら 50 重量部のカ性ソーダー水溶液 400g (4モル) を 4 時間かけて滴下し、滴下終了後引き続き 0.5 時間攪拌を継続した。

反応終了物を水洗 3 度したあと、過剰のエピクロヒドリンを減圧除去し、残渣をトルエンにて再結晶した。

得られたジグリシジルテレフタレートはエポキシ当量 144 (純度 99%)、収率 315g (収率 57%)、融点 108℃ であつた。

実施例-1 及び 比較例 1 ~ 5

120℃ にて 5 時間乾燥した極限粘度 0.62 のポリエチレンテレフタレート、長さ 3mm のガ

- 19 -

高過ぎて成形不能であつた。

又、比較例-4 及び 比較例-5 はジグリシジルテレフタレートの量が実施例-1 の場合と同じであるが、テレフタル酸の添加量が異なる例であるが比較例-4 はテレフタル酸の量が多い場合である。この例ではテレフタル酸の添加量が多過ぎて静的強度は、かえつて低下している。

一方、比較例-5 ではテレフタル酸の添加量が少な過ぎて流動性が悪く、成形不能であつた。

図-1 に本発明に係わる組成物の混練時における粘度変化の状態を把握する為に実施したブラベンダープラストグラフを示す。即ち図 1 は混練時間 (横軸) に対応する混練トルク (縦軸) をプロットしたものである。図 1 において (1) は比較例-1 に相当する組成物のプラストグラフである。(2) は実施例-1 に相当する組成物からジグリシジルテレフタレートを除いた系であり混練抵抗は (1) より小さい。(3) は実施例-1 に相当する組成物からテレフタル酸を除いた系であり、混練抵抗は極端に増大する。(4) は実施例-

- 21 -

ラスチヨフドストランド、ジグリシジルテレフタレート、テレフタル酸及びタルクを表-1 に示す配合比にて V 型ブレンダーで混合した。この混合物を 6.5mm φ の押出機を用いてシリンダー温度 280℃ で溶融混合しダイスから出たスレッドを冷却切断して成形用ペレットを得た。これらのペレットを成形し、成形物流動性、静的強度を測定した結果を表-1 にまとめて掲げる。

この結果から明らかなように本発明による実施例-1 のものはジグリシジルテレフタレート及びテレフタル酸を加えないもの (比較例 1) に対して静的強度がかなり向上している。又、ジグリシジルテレフタレートのみを加えたものは該ジグリシジルテレフタレートの添加量の少ないもの (比較例-2) でも、比較例 1 の場合より静的強度は向上しているものの、成形流動性が悪く複雑な形状体では成形できない組成であることがわかる。更にジグリシジルテレフタレートの多いもの (比較例-3) は組成物粘度が

- 20 -

1 に相当する組成物の系である。(5) は前記 (4) の系に反応促進剤としてのモンタン酸ナトリウム塩を組成物全量に対して 0.3% 添加した系であり、(4) の混練抵抗とは経時により同程度となるが混練初期においては一過的に低い混練抵抗となつている。

- 22 -



表 - 1

|       | 組 成                  |              |                      |               |            | 物 的 強 度                       |                               |                                | 流 れ 特 性          |
|-------|----------------------|--------------|----------------------|---------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|
|       | ポリエチレンテレフタレート<br>(部) | ガラス繊維<br>(部) | ジグリシジルテレフタレート<br>(部) | テレフタル酸<br>(部) | タルク<br>(部) | 引張強度<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ強度<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ弾性率<br>(Kg/cm <sup>2</sup> ) | メンタルフロー長<br>(cm) |
| 実施例-1 | 70                   | 30           | 1.0                  | 0.17          | 1.0        | 1740                          | 2340                          | 101000                         | 50               |
| 比較例-1 | 70                   | 30           | 0                    | 0             | 1.0        | 1420                          | 1760                          | 99000                          | 60               |
| 比較例-2 | 70                   | 30           | 0.4                  | 0             | 1.0        | 1680                          | 2350                          | 104000                         | 20               |
| 比較例-3 | 70                   | 30           | 1.0                  | 0             | 1.0        | —                             | —                             | —                              | —                |
| 比較例-4 | 70                   | 30           | 1.0                  | 0.9           | 1.0        | 1260                          | 1550                          | 98000                          | 95               |
| 比較例-5 | 70                   | 30           | 1.0                  | 0.06          | 1.0        | —                             | —                             | —                              | —                |

- 23 -

## 実施例-2 及び 比較例-6

120℃にて5時間乾燥した極限粘度0.72のポリエチレンテレフタレート100部、セバチン酸10部及びタルク10部をタンブラーで均一に混合した。得られた混合物を6.5mmφの押出機にてシリンダー温度280℃で熔融混練し、ダイスから得たスレッドを冷却切断して一次ペレットを得た。該一次ペレットの極限粘度は0.40であつた。

次に再度該一次ペレットを120℃にて5時間乾燥したあと、ペレット100部に対して長さ3mmのガラスナヨップドストランド43部をタンブラーにて均一に混合したものと、更にジグリシジルテレフタレート21部を添加して均一に混合したものの2種類の混合物をそれぞれ別個に6.5mmφの押出機にてシリンダー温度270℃で熔融混練し、2次押し出しをした。所望にして得たスレッドを冷却切断して二次ペレットを得た。これらの二次ペレットを用いて成形した成形物の物的強度は表-2の如くである。

- 24 -

(表 - 2)

|           |          | 実 施 例 - 2                                    | 比 較 例 - 6                        |
|-----------|----------|--|----------------------------------|
| 成 形 物 特 性 | 二次押出時添加物 | 一次ペレット<br>3mm長ガラスナヨップドストランド<br>ジグリシジルテレフタレート | 一次ペレット<br>3mm長ガラスナヨップドストランド<br>— |
|           | 引張強度     | 1760Kg/cm <sup>2</sup>                       | 1000Kg/cm <sup>2</sup>           |
|           | 曲げ強度     | 2550Kg/cm <sup>2</sup>                       | 1550Kg/cm <sup>2</sup>           |
|           | 曲げ弾性率    | 98000Kg/cm <sup>2</sup>                      | 106000Kg/cm <sup>2</sup>         |
|           | 極限粘度     | 0.78   | 0.37                             |

## 実施例-3 及び 比較例-7 ~ 8

120℃にて4時間乾燥した極限粘度1.0のポリアトラメチレンテレフタレート、長さ3mmのカーボン繊維(東レ(株)製、熱可塑性用)、ビスフェノール-Aタイプエポキシ化合物(シエル化学社製、エビユートφ815エポキシ含量183~193)、テレフタル酸、及びステアリン酸ナトリウムを表-3に示す配合比にてV型プ

- 25 -

表 - 3

|                                 | 実施例-3   | 比較例-7  | 比較例-8 |
|---------------------------------|---------|--------|-------|
| 組                               |         |        |       |
| ポリテトラメチレンテレフタレート                | 100 部   | 100 部  | 100 部 |
| カーボン繊維                          | 25 部    | 25 部   | 25 部  |
| エビコート $\phi 815$                | 1 部     | —      | 1 部   |
| テレフタル酸                          | 0.16 部  | —      | —     |
| ステアリン酸 Na <sup>+</sup>          | 0.4 部   | 0.4 部  | 0.4 部 |
| 引張強度<br>( $\text{kg/cm}^2$ )    | 1,610   | 1,360  | —     |
| 曲げ強度<br>( $\text{kg/cm}^2$ )    | 2,310   | 2,090  | —     |
| 性 曲げ弾性率<br>( $\text{kg/cm}^2$ ) | 118,000 | 17,000 | —     |

レンダーで均一に混合した。得られた混合物を  $6.5 \text{ mm}$  の押出機にてシリンダー温度  $265^\circ\text{C}$  で熔融押出し、ダイスから吐出されたスレッドを冷却切断してペレットを得た。これらのペレットを  $140^\circ\text{C}$  で4時間熱風乾燥したあと5オンスの射出成形機に物性測定用試験片モールドを取り付けて、シリンダー温度  $250^\circ\text{C}$ 、金型温度  $60^\circ\text{C}$ 、射出圧力  $800 \text{ kg/cm}^2$ 、冷却時間  $2.0$  秒及び全サイクル  $3.0$  秒の条件で試験片を成形した。得られた試験片を用いて引張試験 (ASTM D-638) 及び曲げ試験 (ASTM D790) を実施した。これらの試験結果を表-3にまとめて掲げる。表-3の結果から以下の点が明らかとなる。

即ち、比較例-7に対してエポキシ化合物及びテレフタル酸を添加した実施例-3では引張り、曲げ強度の向上がみられる。

又、成形性は良好であつた。

一方、テレフタル酸を添加しないでエポキシ化合物のみを添加した比較例-8では連続成形開始後徐々に樹脂の流動性が悪くなり5分経過

- 26 -

時に、成形機ノズル先端が、樹脂づまりを起こしたので成形機を停止して治具を用いてノズル先端を掃除した。この間の停止時間は約3分であつた。引き続き成形機を運転して、スクリューを回転しようとしたところシリンダー内部で樹脂がゴム状となり、回転不能となつた為成形を中断した。

#### 実施例4～1.0及び比較例-9～1.5

$120^\circ\text{C}$  にて4時間乾燥した販限粘度  $0.85$  のポリテトラメチレンテレフタレート、各種無機充填剤：エポキシ化合物（シエル化学製、エビコート  $\phi 828$  エポキシ当量  $184\sim 194$ ）、テレフタル酸及びステアリン酸ナトリウムを表-4に示す配合比であらかじめ均一に混合ブレンドした。

この混合物を  $3.0 \text{ mm}$  のベント付押出機にてベント部から脱気しながら混練押出した。押出時のシリンダー温度は  $270^\circ\text{C}$ 、平均吐出量は約  $2 \text{ kg/hr}$  であつた。押出物は冷却水中を通した

- 28 -

あとカッターにて切断し、成形用ペレットを得た。該ペレットを実施例-3と同様の条件で試験片を成形し試験に供した。該試験結果を表-4にまとめて掲げる。

本例は充てん材を各種変更した場合についてエポキシ化合物及びテレフタル酸を添加した場合としない場合についての対応を示すものである。

この結果から明らかな様にいずれの充てん材についても、エポキシ化合物及びテレフタル酸を添加した系が機械強度の向上していることがわかる。

尚、成形流動性については、充てん材が同じ系では大略同一の流動性を示した。

- 29 -

表 - 4

|        | 組 成                  |                   |                   |               |                  | 物 性 性                         |                               |                                | 備 考 |
|--------|----------------------|-------------------|-------------------|---------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----|
|        | ポリブチレンテレフタレート<br>(部) | 充てん材<br>(部)       | エビコート #828<br>(部) | テレフタル酸<br>(部) | スチアリン酸 Na<br>(部) | 引張強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ弾性率<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |     |
| 実施例-4  | 70                   | 30<br>(3mm長ガラス繊維) | 20                | 0.33          | 0.3              | 1500                          | 2300                          | 110000                         |     |
| 比較例-9  | 70                   | 30<br>(3mm長ガラス繊維) | 0                 | 0             | 0.3              | 1370                          | 1960                          | 101000                         |     |
| 実施例-5  | 70                   | 30<br>(石英粉末)      | 20                | 0.33          | 0.3              | 670                           | 1140                          | 54000                          |     |
| 比較例-10 | 70                   | 30<br>(石英粉末)      | 0                 | 0             | 0.3              | 530                           | 900                           | 53000                          |     |
| 実施例-6  | 70                   | 30<br>(注量カルシウム)   | 20                | 0.33          | 0.3              | 660                           | 1150                          | 54000                          |     |
| 比較例-11 | 70                   | 30<br>(注量カルシウム)   | 0                 | 0             | 0.3              | 530                           | 950                           | 54000                          |     |
| 実施例-7  | 70                   | 30<br>(チタン酸カリウム)  | 20                | 0.33          | 0.3              | 1100                          | 2150                          | 125000                         |     |
| 比較例-12 | 70                   | 30<br>(チタン酸カリウム)  | 0                 | 0             | 0.3              | 880                           | 1310                          | 97000                          |     |
| 実施例-8  | 70                   | 30<br>(酸化チタン)     | 20                | 0.33          | 0.3              | 530                           | 790                           | 98000                          |     |
| 比較例-13 | 70                   | 30<br>(酸化チタン)     | 0                 | 0             | 0.3              | 450                           | 600                           | 48000                          |     |
| 実施例-9  | 70                   | 30<br>(グラファイト)    | 20                | 0.33          | 0.3              | 670                           | 1000                          | 90000                          |     |
| 比較例-14 | 70                   | 30<br>(グラファイト)    | 0                 | 0             | 0.3              | 550                           | 830                           | 91000                          |     |
| 実施例-10 | 70                   | 30<br>(アルミニウム粉末)  | 20                | 0.33          | 0.3              | 480                           | 410                           | 48000                          |     |
| 比較例-15 | 70                   | 30<br>(アルミニウム粉末)  | 0                 | 0             | 0.3              | 420                           | 360                           | 46000                          |     |

- 30 -

## 実施例-11 及び 比較例-15

130℃で8時間乾燥した極限粘度0.54の  
ポリエチレンテレフタレート100部、フェラ  
イト400部及びパルミチン酸ナトリウム25  
部を均一に混合したものと、上記組成に更にエ  
ポキシ化合物（シエル化学製エビコート #1001、  
エポキシ当量450-500）20部、及びテレフ  
タル酸1部を添加したものの2種類の混合物  
を別々に2軸押出機（スクリュー径30mmφ、  
同方向回転）を用いてシリンダー温度270℃  
にて混練押出した。

斯様にして押出したスレッドを冷却水中を通  
してのちカットし成形用ペレットを得た。

更に該ペレットを用いて試験片を成形し静的  
強度を測定した。

これらの結果を表-5に掲げる。

表 - 5

|                                | 実施例-11  | 比較例-15  |
|--------------------------------|---------|---------|
| ポリエチレンテレフタレート                  | 100 部   | 100 部   |
| フェライト                          | 400 部   | 400 部   |
| パルミチン酸 Na                      | 25 部    | 25 部    |
| エビコート #1001                    | 20 部    | 0 部     |
| テレフタル酸                         | 1 部     | 0 部     |
| 引張強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> )  | 290     | 250     |
| 曲げ強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> )  | 840     | 650     |
| 曲げ弾性率<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 148,000 | 147,000 |

表-5の結果から明らかな如く、エポキシ化  
物及びテレフタル酸を加えた系が機械強度の向  
上していることがわかる。

尚、成形流動性は再組成物の間に差は認めら

- 31 -

- 32 -

れなかつた。

本例によるフェライト組成物は優れた電磁波遮蔽効果を有し、電波等の遮蔽板として使用されうるものである。

尚、本例で利用したフェライトは次の方法により作られたものである。

#### フェライトの調整

炭酸マンガシ、亜鉛華、および酸化鉄を用い、これらをフェライトの組成比(モル比)が  $MnO : 25, ZnO : 20, Fe_2O_3 : 55$  の割合となる様に秤量し、エタノール中にて約4時間ボールミル混合した。

得られた混合物を仮プレスして大気中にて1050℃で2時間の仮焼を行い急冷した。得られた仮焼物を粗砕後、再びエタノール中で10時間湿式ボールミルを行い、約700 kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて成形し、1300℃で2時間大気中焼成して急冷した。

所様にして得られたフェライト焼成品をスタンダムミルにて粉砕し、平均粒度150μの

フェライト粉末を得た。

#### 実施例-12 及び比較例-14

120℃にて5時間熱風乾燥した高純度

0.72のポリエチレンテレフタレート、長さ3mmのガラスファイバーストランド、エポキシ化合物(シエル化学社製エビコート4815、エポキシ当量183~193)、スチアリン酸ナトリウム及びテレフタル酸、更に充てん材として炭酸カルシウム(竹原化学社製サンライトSL-800)又はガラスフレークス(日本硝子繊維(株)製CF-150)を表-6に示す配合比にてV型ブレンダーで均一に混合した。この混合物をスクリーン径30mmφの一軸ペント付押出機にて混練押出し、吐出されるスレッドを冷却したのちカッターにて切断、成形用ペレットを得た。所様にして得たペレットを用いて試験片を成形し静的強度を測定した。測定結果を表-6に一括して掲げる。

表-6の結果から明らかな如く、充てん材の種類によらず本発明による方法で組成物の強度

-34-

表 - 6

|        | 組 成                  |                  |                  |                 |               |                  | 特 性                           |                               |                                |
|--------|----------------------|------------------|------------------|-----------------|---------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
|        | ポリエチレンテレフタレート<br>(部) | エビコート4815<br>(部) | 3mm径ガラス繊維<br>(部) | スチアリン酸Na<br>(部) | テレフタル酸<br>(部) | 充てん材<br>(部)      | 引張強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ強度<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | 曲げ弾性率<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) |
| 比較例-16 | 100                  | —                | 25               | 1.5             | —             | 125<br>(炭酸カルシウム) | 690                           | 920                           | 135,000                        |
| 実施例-12 | 100                  | 25               | 25               | 1.5             | 0.18          | 125<br>(炭酸カルシウム) | 900                           | 1270                          | 139,000                        |
| 比較例-16 | 100                  | —                | 17               | 1.0             | —             | 50<br>(ガラスフレークス) | 1240                          | 1740                          | 99,000                         |
| 実施例-13 | 100                  | 1.7              | 17               | 1.0             | 0.26          | 50<br>(ガラスフレークス) | 1420                          | 1940                          | 101,000                        |

を向上させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

図-1は組成物の溶融品練時における粘度の経時変化を示すブラベンダープラストグラフである。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁護士 前田 純 博

